



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 803 471 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
29.10.1997 Patentblatt 1997/44

(21) Anmeldenummer: 97104499.5

(22) Anmeldetag: 17.03.1997

(51) Int. Cl.⁶: **C01F 17/00**, C01B 13/18,
C01G 23/04, C01G 25/02,
C09K 3/14, C08K 3/22

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB

(30) Priorität: 26.04.1996 DE 19616780

(71) Anmelder: **Degussa Aktiengesellschaft**
60387 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:

- Mangold, Helmut, Dr.
63517 Rodenbach (DE)
- Hartmann, Werner, Dr.
64832 Babenhausen (DE)
- Akam, Richard
61184 Karben (DE)

(54) Ceroxid-Metall / Metalloidoxid-Mischung

(57) Eine feinteilige Ceroxid-Metall/Metalloidoxid-Mischung, enthaltend pyrogen hergestelltes Metall/Metalloidoxid und 0,001 bis 95 Gew.-% Ceroxid, mit einer spezifischen Oberfläche der erhaltenen Mischung zwischen 10 und 400 m²/g wird hergestellt, indem man pyrogen hergestelltes Metall/Metalloidoxid mit einer spezifischen Oberfläche zwischen 30 und 400 m²/g mit einer bei erhöhter Temperatur zum Oxid zersetzbaren Cerverbindung mischt und die Cerverbindung thermisch zum Oxid zersetzt.

Die Ceroxid-Metall/Metalloidoxid-Mischung kann als Poliermittel oder Füllstoff eingesetzt werden.

EP 0 803 471 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine feinteilige Ceroxid-Metall/Metalloiddioxid-Mischung, das Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

Gegenstand der Erfindung ist eine feinteilige Ceroxid-Metall/Metalloiddioxid-Mischung, enthaltend pyrogen hergestelltes Metall/Metalloiddioxid und 0,001 bis 95 Gew.-% Ceroxid, mit einer spezifischen Oberfläche der erhaltenen Mischung zwischen 10 und 400 m²/g.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der feinteiligen Ceroxid-Metall/Metalloiddioxid-Mischung, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man pyrogen, insbesondere durch Flammenhydrolyse hergestelltes Metall/Metalloiddioxid mit einer spezifischen Oberfläche zwischen 30 und 400 m²/g mit einer bei erhöhter Temperatur zum Oxid zersetzbaren Cerverbindung, vorzugsweise dem Cercarbonat, intensiv mischt und die Cerverbindung, bevorzugt bei Temperaturen zwischen 300 und 600 °C und bei Sinterzeiten zwischen 0,5 und 10 Stunden thermisch zum Oxid zersetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann man als mindestens eines der pyrogen, insbesondere durch Flammenhydrolyse hergestellten Metall/Metalloiddioxide Oxide des Siliciums, Aluminiums, Bors, Titans oder Zirkoniums oder deren Mischungen bzw. deren Mischoxide mit einer bei erhöhter Temperatur zum Oxid zersetzbaren Cerverbindung intensiv mischen und die Cerverbindung thermisch zum Oxid zersetzen.

Die erfindungsgemäße Mischung kann allein oder in Suspension als Poliermittel zur Polierung von Siliconwafers oder anderen in der Elektronikindustrie vorkommenden Polieraufgaben verwendet werden. Weiterhin kann sie als UV-absorbierender Füllstoff zur Füllung von Polymeren verwendet werden.

Beispiel 1

950 g der pyrogenen Kieselsäure OX 50 werden mit 83,5 g Cercarbonat ($\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 30 Minuten in einem Lödige-Mischer intensiv gemischt. Das Pulver wird anschließend bei einer Temperatur von 400 °C eine Stunde an Luft getempert. Der Gehalt an Ceroxid beträgt 5 Gew.-%, die resultierende BET-Oberfläche 44 m²/g.

Beispiel 2

950 g der pyrogenen Kieselsäure OX 50 werden mit 83,5 g Cercarbonat ($\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 30 Minuten in einem Lödige-Mischer intensiv gemischt. Das Pulver wird anschließend bei einer Temperatur von 500 °C eine Stunde an Luft getempert. Der Gehalt an Ceroxid beträgt 5 Gew.-%, die resultierende BET-Oberfläche 41 m²/g.

Beispiel 3

900 g der pyrogenen Kieselsäure OX 50 werden mit 167 g Cercarbonat ($\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 30 Minuten in einem Lödige-Mischer intensiv gemischt. Das Pulver wird anschließend bei einer Temperatur von 400 °C eine Stunde an Luft getempert. Der Gehalt an Ceroxid beträgt 10 Gew.-%, die resultierende BET-Oberfläche 44 m²/g.

Beispiel 4

900 g der pyrogenen Kieselsäure OX 50 werden mit 167 g Cercarbonat ($\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 30 Minuten in einem Lödige-Mischer intensiv gemischt. Das Pulver wird anschließend bei einer Temperatur von 500 °C eine Stunde an Luft getempert.

Der Gehalt an Ceroxid beträgt 10 Gew.-%, die resultierende BET-Oberfläche 42 m²/g.

Analytik der nach Beispiele 1 bis 4 enthaltenen Pulverproben:

EP 0 803 471 A2

Beispiel	CeO ₂ Gew.-%	Sintertemperatur [°]	Sinterzeit [°]	Stampfdichte [g/l]	BET-Oberfläche [m ² /g]	Trocknungsverlust Gew.-%	Glühverlust Gew.-%
1	5	400	1	139	44	0,3	0,4
2	5	500	1	143	41	0,1	0,2
3	10	400	1	173	44	0,05	0,7
4	10	500	1	172	42	0,05	0,5
Trocknungsverlust (2 h bei 105 °C, in Anlehnung an DIN/ISO 787/II, ASTM D 280, JIS K 5101/21).							
Glühverlust (2 h bei 1000 °C, in Anlehnung an DIN 55921, ASTM D 1208, JIS K 5101/23, bezogen auf die 2 h bei 105 °C getrocknete Substanz).							

Die eingesetzte pyrogen, durch Flammenhydrolyse von SiCl₄ hergestellte Kieselsäure OX 50 (Hersteller Degussa) weist die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten auf:

	AEROSIL OX 50
	CAS-Reg Nummer 112945-52-5 (alte Nr.: 7631-86-9)
Verhalten gegenüber Wasser	hydrophil
Aussehen	lockeres weißes Pulver
Oberfläche nach BET ¹⁾	50 ± 15
Mittlere Größe der Primärteilchen m ² /g	40
Stampfdichte ²⁾ normale Ware g/l	ca. 130
Trocknungsverlust ³⁾ (2 Stunden bei 105 °C) bei Verlassen des Lieferwerkes %	< 1,5
Glühverlust ⁴⁾ ⁷⁾ (2 Stunden bei 1000 °C) %	< 1
pH-Wert ⁵⁾ (in 4 %iger wäßriger Dispersion)	3,8 - 4,8
SiO ₂ ⁸⁾ %	> 99,8
Al ₂ O ₃ ⁸⁾ %	< 0,08
Fe ₂ O ₃ ⁸⁾ %	< 0,01
TiO ₂ ⁸⁾ %	< 0,03
HCl ⁸⁾ ¹¹⁾ %	< 0,025
Siebrückstand ⁶⁾ (nach Mocker, 45 µm) %	< 0,2

¹⁾ in Anlehnung an DIN 66 131

²⁾ in Anlehnung an DIN ISO 787/XI, JIS K 5101/18 (nicht gesiebt)

³⁾ in Anlehnung an DIN ISO 787/II, ASTM D 280, JIS K 5101/21

⁴⁾ in Anlehnung an DIN 55 921, ASTM D 1208, JIS K 5101/23

⁵⁾ in Anlehnung an DIN ISO 787/IX, ASTM D 1208, JIS K 5101/24

⁶⁾ in Anlehnung an DIN ISO 787/XVIII, JIS K 5101/20

⁷⁾ bezogen auf die 2 Stunden bei 105 °C getrocknete Substanz

⁸⁾ bezogen auf die 2 Stunden bei 1000 °C geglähte Substanz

¹¹⁾ HCl-Gehalt ist Bestandteil des Glühverlustes

Patentansprüche

1. Feinteilige Ceroxid-Metall/Metalloidoxid-Mischung, enthaltend pyrogen hergestellte Metall/Metalloidoxid und 0,001 bis 95 Gew.-% Ceroxid, mit einer spezifischen Oberfläche der erhaltenen Mischung zwischen 10 und 400 m²/g.
2. Verfahren zur Herstellung der feinteiligen Ceroxid-Metall/Metalloidoxid-Mischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man pyrogen hergestelltes Metall/Metalloidoxid mit einer spezifischen Oberfläche zwischen 30 und 400 m²/g mit einer bei erhöhter Temperatur zum Oxid zersetzbaren Cerverbindung intensiv mischt und die Cerverbindung thermisch zum Oxid zersetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als mindestens eines der pyrogen hergestellten Metall/Metalloidoxide Oxide des Siliciums, Aluminiums, Bors, Titans oder Zirkoniums oder deren Mischungen bzw. deren Mischoxide mit einer bei erhöhter Temperatur zum Oxid zersetzbaren Cerverbindung intensiv mischt und die Cerverbindung thermisch zum Oxid zersetzt.
4. Verwendung der Oxide nach Anspruch 1 als Füllstoff in Polymeren oder als Poliermittel zum Polieren in der Elektronikindustrie.